

<p><b>96-334788/34</b>      A82 G02 (A25)      <b>BADI 95.06.13</b>  <b>BASF AG</b>      *DE 19521500-A1  95.06.13 95DE-1021500 (96.06.05) C08L 75/04, C08G 18/32, 18/38,  18/40, 18/65, C08J 3/20, 5/18, 7/04, C08K 5/04  Aq. polyurethane dispersion contg. fluorescent dye for coating or  film - based on reaction prod. of polyisocyanate, diol and  hydrophilic monomer and esp. useful for greenhouse film giving  useful fluorescent light.  <b>C96-105767</b>  Addnl. Data: HAREMZA S, SCHLARB B, HAEBERLE K</p>	<p>A(5-G1E1, 7-B4, 8-E1, 11-A3, 12-B1K) G(2-A2H)</p> <p><u><b>ADVANTAGE</b></u>  When used in greenhouse films, the dye can convert light which is  not useful in photosynthesis into useful light, e.g. for converting green  light to red.</p> <p><u><b>CLAIMED METHOD</b></u>  The dispersions are produced by</p> <p>(1) reacting</p> <p>(a) 4-30C polyisocyanates with</p> <p>(b) diols, comprising 10-100 mole% diols of molecular wt. 500-5000  and 0-90 mole% diols of molecular wt. 60-500,</p> <p>(c) opt. other polyfunctional cpds. with reactive alcoholic OH or prim.  or sec. amino gps. and</p> <p>(d) other monomers contg. NCO gp(s), or NCO-reactive gp(s). and  (potentially) hydrophilic gp(s). to impart dispersibility in water;</p> <p>(2) dispersing the polyurethane in water.  The fluorescent dye is added to the polyurethane before or after  this is dispersed in water or to its component.</p>
<p>Aq. dispersions contain</p> <p>(a) a polyurethane with hydrophilic gps. imparting dispersibility in  water and</p> <p>(b) a fluorescent dye.</p> <p>Also claimed is a method of making the dispersions.</p> <p><u><b>USE</b></u>  The dispersions are used for making films or as coating compsns.  (all claimed), e.g. for coating transparent materials such as glass or  plastics, or for making films e.g. for fluorescent collectors or  greenhouse films.</p>	<p><b>DE 19521500-A+</b></p>

Devent

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

EXAMPLE

155.7 g (0.70 mole) isophorone diisocyanate was added to a mixt. of 464 g (0.16 mole) polytetrahydrofuran (OH number 39), 40.2 g (0.30 mole) dimethylolpropionic acid and 30 g NMP and reacted for 150 min. at 95°C. The prod. was diluted with a soln. of 1.5 g of the red fluorescent dye N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-tetracarbinide in 700 g acetate and dispersed by adding a mixt. of 24.3 g (0.24 mole) NEt<sub>3</sub> in 1200 g water.

Removal of the acetone by vacuum distn. gave a finely-divided red dispersion contg. 36 wt. % solids, of which 0.22 wt. % was dye. (JW)

(9pp016DwgNo.0/0)

DE 19521500-A

Dewent

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 21 500 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 21 500.1  
㉔ Anmeldetag: 13. 6. 95  
㉕ Offenlegungstag: 5. 6. 96

㉙ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 75/04**  
C 08 K 5/04  
C 08 J 3/20  
C 08 J 5/18  
C 08 J 7/04  
C 08 G 18/40  
C 08 G 18/65  
C 08 G 18/32  
C 08 G 18/38

DE 195 21 500 A 1

// (C08K 5/04,5:08,5:3437)A61K 7/043,C08G 18/42,18/44,18/48,18/10,18/73,18/75,18/76,C09B 5/62,3/14,3/12,57/08,  
C09K 11/06

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

㉚ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉛ Erfinder:  
Haremza, Sylke, Dr., 69151 Neckargemünd, DE;  
Schlarb, Bernhard, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE;  
Häberle, Karl, Dr., 67346 Speyer, DE

㉜ Wässrige Dispersion enthaltend ein Polyurethan und einen Fluoreszenzfarbstoff

㉝ Wässrige Dispersionen, enthaltend  
A) ein Polyurethan, welches hydrophile Gruppen trägt, die  
die Wasserdispersierbarkeit des Polyurethans ermöglichen  
und  
B) einen Fluoreszenzfarbstoff.

DE 195 21 500 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 96 602 023/377

10/32

naten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z. B. Monoethanolamin.

Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen werden vor allem dann eingesetzt, wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll, da Amine in der Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn wässrige Dispersionen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht gewünscht werden. In solchen Fällen geht man so vor, daß man Präpolymere mit Isocyanatgruppen herstellt, diese rasch in Wasser dispergiert und anschließend durch Zugabe von Verbindungen mit mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kettenverlängert oder vernetzt.

Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei primäre, zwei sekundäre oder eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropane, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan.

Die Amine können auch in blockierter Form, z. B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z. B. CA-1 129 128), Ketazine (vgl. z. B. die US-A 4 269 748) oder Aminsalze (s. US-A 4 292 226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der US-A 4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane zur Kettenverlängerung der Präpolymere eingesetzt werden können. Bei der Verwendung derartiger verkappter Polyamine werden diese im allgemeinen mit den Präpolymeren in Abwesenheit von Wasser vermischt und diese Mischung anschließend mit dem Dispersionswasser oder einem Teil des Dispersionswassers vermischt, so daß hydrolytisch die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

Bevorzugt werden Gemische von Di- und Triaminen verwendet, besonders bevorzugt Gemische von Isophorondiamin und Diethylentriamin.

Die Polyurethane enthalten bevorzugt kein Polyamin oder 1 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (b) und (c) eines Polyamins mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen als Monomere (c).

Ferner können zum Kettenabbruch in untergeordneten Mengen, d. h. bevorzugt in Mengen von weniger als 10 mol-%, bezogen auf die Komponenten (b) und (c), Monoalkohole eingesetzt werden. Ihre Funktion ist im allgemeinen ähnlich wie die der Monoisocyanate, d. h. sie dienen hauptsächlich zur Funktionalisierung des Polyurethans. Beispiele sind Ester von Acryl- oder Methacrylsäure wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

Um die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane zu erreichen, sind die Polyurethane neben den Komponenten (a), (b) und (c) aus von den Komponenten (a), (b) und (c) verschiedenen Monomere (d), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in hydrophile Gruppen überführen läßt, tragen, aufgebaut. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer als die funktionellen Gruppen der Monomere, die zum Aufbau der Polymerhauptkette dienen. Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nicht ionische oder bevorzugt um ionische hydrophile Gruppen oder um potentiell ionische hydrophile Gruppen handeln.

Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c) und (d) wird im allgemeinen so bemessen, daß die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (b), 30 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 und besonders bevorzugt 80 bis 300 mmol/kg beträgt.

Als nicht ionische hydrophile Gruppen kommen insbesondere Polyethylenglycolether aus vorzugsweise 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 80 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten, in Betracht. Der Gehalt an polyethylenoxid-Einheiten beträgt im allgemeinen 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (d).

Bevorzugte Monomere mit nicht ionischen hydrophilen Gruppen sind das Polyethylenglykol und Diisocyanate, die einen endständig veretherten Polyethylenglykolrest tragen. Derartige Diisocyanate sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in den Patentschriften US 3 905 929 und US 3 920 598 angegeben.

Ionische hydrophile Gruppen sind vor allem anionische Gruppen wie die Sulfonat-, die Carboxylat- und die Phosphatgruppe in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze sowie kationische Gruppen wie Ammoniumgruppen, insbesondere protonierte tertiäre Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen.

Potentiell ionische hydrophile Gruppen sind vor allem solche, die sich durch einfache Neutralisations-, Hydrolyse- oder Quaternisierungsreaktionen in die oben genannten ionischen hydrophilen Gruppen überführen lassen, also z. B. Carbonsäuregruppen, Anhydridgruppen oder tertiäre Aminogruppen.

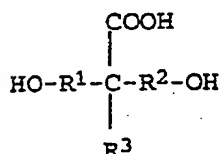
Ionische Monomere (d) oder potentiell ionische Monomere (d) sind z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 311—313 und beispielsweise in der DE-A 14 95 745 ausführlich beschrieben.

Als potentiell kationische Monomere (d) sind vor allem Monomere mit tertiären Aminogruppen von besonderer praktischer Bedeutung, beispielsweise: Tris-(hydroxyalkyl)-amine, N,N'-Bis(hydroxyalkyl)-alkylamine, N-Hydroxyalkyl-dialkylamine, Tris-(aminoalkyl)-amine, N,N'-Bis(aminoalkyl)-alkylamine, N-Aminoalkyl-dialkylamine, wobei die Alkylreste und Alkandyl-Einheiten dieser tertiären Amine unabhängig voneinander aus 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bestehen. Weiterhin kommen tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether mit vorzugs-

weise zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie sie z. B. durch Alkoxylierung von zwei an Aminstickstoff gebundene Wasserstoffatome aufweisende Amine, z. B. Methylamin, Anilin, oder N,N'-Dimethylhydrazin, in an sich üblicher Weise zugänglich sind, in Betracht. Derartige Polyether weisen im allgemeinen ein zwischen 500 und 6000 g/mol liegendes Molekulargewicht auf.

Diese tertiären Amine werden entweder mit Säuren, bevorzugt starken Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Halogenwasserstoffsäuren oder durch Umsetzung mit geeigneten Quaternisierungsmitteln wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylhalogeniden, z. B. Bromiden oder Chloriden in die Ammoniumsalze überführt.

Als Monomere mit potentiell anionischen Gruppen werden üblicherweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Mono- und Dihydroxycarbonsäuren in Betracht, die mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe oder eine primäre oder sekundäre Aminogruppe tragen. Bevorzugt sind Dihydroxyalkylcarbonsäuren, vor allem mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie sie auch in der US-A 3 412 054 beschrieben sind. Insbesondere sind Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkandiyl-Einheit und R<sup>3</sup> für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl-Einheit steht und vor allem Dimethylolpropionsäure (DMPA) bevorzugt.

Weiterhin eignen sich entsprechende Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosphonsäuren wie 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäure.

Ansonsten geeignet sind Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht über 500 bis 10 000 g/mol mit mindestens 2 Carboxylatgruppen, die aus der DE-A 41 40 486 bekannt sind. Sie sind durch Umsetzung von Dihydroxylverbindungen mit Tetracarbonsäuredianhydriden wie Pyromellitsäuredianhydrid oder Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid im Molverhältnis 2 : 1 bis 1,05 : 1 in einer Polyadditionsreaktion erhältlich. Als Dihydroxylverbindungen sind insbesondere die als Kettenverlängerer aufgeführten Monomere (b2) sowie die Dirole (b1) geeignet.

Als Monomere (d) mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kommen Aminocarbonsäuren wie Lysin, β-Alanin, die in der DE-A 20 34 479 genannten Addukte von aliphatischen diprimären Diaminen an α,β-ungesättigte Carbonsäuren wie die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure sowie die entsprechenden N-Aminoalkyl-aminoalkylcarbonsäuren, wobei die Alkandiyl-Einheiten aus 2 bis 6 Kohlenstoffatome bestehen, in Betracht.

Sofern Monomere mit potentiell ionischen Gruppen eingesetzt werden, kann deren Überführung in die ionische Form vor, während, jedoch vorzugsweise nach der Isocyanat-Polyaddition erfolgen, da sich die ionischen Monomeren in der Reaktionsmischung häufig nur schwer lösen. Besonders bevorzugt liegen die Carboxylatgruppen in Form ihrer Salze mit einem Alkaliion oder einem Ammoniumion als Gegenion vor.

Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomere sowie dem arithmetischen Mittel der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül eingestellt werden kann.

Normalerweise werden die Komponenten (a), (b), (c) und (d) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, daß das Verhältnis A : B mit

A) der Molmenge an Isocyanatgruppen und

B) der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können

0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

Neben den Komponenten (a), (b), (c) und (d) werden Monomere mit nur einer reaktiven Gruppe im allgemeinen in Mengen bis zu 15 mol-%, bevorzugt bis zu 8 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c) und (d) eingesetzt.

Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (d) erfolgt im allgemeinen bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C unter Normaldruck.

Die erforderlichen Reaktionszeiten können sich über wenige Minuten bis einige Stunden erstrecken. Es ist auf dem Gebiet der Polyurethanchemie bekannt, wie die Reaktionszeit durch eine Vielzahl von Parametern wie Temperatur, Konzentration der Monomere, Reaktivität der Monomeren beeinflusst wird.

Zur Beschleunigung der Reaktion der Diisocyanate können die üblichen Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-II-octoat oder Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, mitverwendet werden.

Als Polymerisationsapparate kommen Rührkessel in Betracht, insbesondere dann, wenn durch Mitverwendung von Lösungsmitteln für eine niedrige Viskosität und eine gute Wärmeabfuhr gesorgt ist.

Wird die Reaktion in Substanz durchgeführt, eignen sich aufgrund der meist hohen Viskositäten und der meist nur kurzen Reaktionszeiten besonders Extruder, insbesondere selbstreinigende Mehrschneckenextruder.

Meistens werden die Dispersionen nach einem der folgenden Verfahren hergestellt:

Nach dem "Acetonverfahren" wird in einem mit Wasser mischbaren und bei Normaldruck unter 100°C

siedenden Lösungsmittel aus den Komponenten (a) bis (d) ein anionisches Polyurethan hergestellt. Es wird soviel Wasser zugegeben, bis sich eine Dispersion bildet, in der Wasser die kohärente Phase darstellt.

Das "Präpolymer-Mischverfahren" unterscheidet sich vom Acetonverfahren darin, daß nicht ein ausreagiertes (potentiell) anionisches Polyurethan, sondern zunächst ein Präpolymer hergestellt wird, das Isocyanat-Gruppen trägt. Die Komponenten (a) bis (d) werden hierbei so gewählt, daß das definitionsgemäße Verhältnis A:B größer 1,0 bis 3, bevorzugt 1,05 bis 1,5 beträgt. Das Präpolymer wird zuerst in Wasser dispergiert und anschließend durch Reaktion der Isocyanat-Gruppen mit Aminen, die mehr als 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, vernetzt oder mit Aminen die 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, kettenverlängert. Eine Kettenverlängerung findet auch dann statt, wenn kein Amin zugesetzt wird. In diesem Fall werden Isocyanatgruppen zu Amingruppen hydrolysiert, die mit noch verbliebenen Isocyanatgruppen der Präpolymere unter Kettenverlängerung abreagieren.

Üblicherweise wird, falls bei der Herstellung des Polyurethans ein Lösungsmittel mitverwendet wurde, der größte Teil des Lösungsmittels aus der Dispersion entfernt, beispielsweise durch Destillation bei vermindertem Druck. Bevorzugt weisen die Dispersionen einen Lösungsmittelgehalt von weniger als 10 Gew.-% und sind besonders bevorzugt frei von Lösungsmitteln.

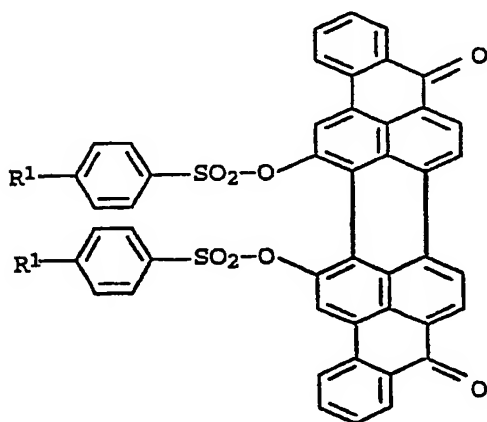
Die Dispersionen haben im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 10 bis 75, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und eine Viskosität von 10 bis 500 m Pas (gemessen bei einer Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s<sup>-1</sup>).

Hydrophobe Hilfsmittel, die unter Umständen nur schwierig homogen in der fertigen Dispersion zu verteilen sind wie beispielsweise Phenol-Kondensationsharze aus Aldehyden und Phenol bzw. Phenolderivaten oder Epoxidharze und weitere z. B. in der DE-A 39 03 538, 43 09 079 und 40 24 567 genannten Polymere, die in Polyurethandispersionen beispielsweise als Haftungsverbesserer dienen, können nach den in den beiden oben genannten Schriften beschriebenen Methoden dem Polyurethan oder dem Präpolymeren bereits vor der Dispergierung zugesetzt werden. Die in DE-A 39 03 538, 40 24 567 und 43 09 079 genannten hydrophoben Hilfsmittel sind hiermit vollständig einbezogen.

Hydrophobe Hilfsmittel, die unter Umständen nur schwierig homogen in der fertigen Dispersion zu verteilen sind wie beispielsweise Phenol-Kondensationsharze aus Aldehyden und Phenol bzw. Phenolderivaten oder Epoxidharze und weitere z. B. in der DE-A 39 03 538, 43 09 079 und 40 24 567 genannten Polymere, die in Polyurethandispersionen beispielsweise als Haftungsverbesserer dienen, können nach den in den beiden oben genannten Schriften beschriebenen Methoden dem Polyurethan oder dem Präpolymeren bereits vor der Dispergierung zugesetzt werden. Die in DE-A 39 03 538, 40 24 567 und 43 09 079 genannten hydrophoben Hilfsmittel sind hiermit vollständig einbezogen.

Bei dem Fluoreszenzfarbstoff handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung, die in einem organischen Lösungsmittel gut löslich ist. Die Löslichkeit beträgt im allgemeinen mehr als 0,1 bevorzugt mehr als 0,5 g/l (gemessen bei 20°C). In Wasser ist der Fluoreszenzfarbstoff vorzugsweise weitgehend unlöslich, d. h. vorzugsweise zu weniger als 0,1 g/l Wasser bei 20°C löslich. Zur besseren Lösung des Fluoreszenzfarbstoffs in dem organischen Lösungsmittel kann z. B. die Temperatur auf 50 bis 120°C, vorzugsweise 70 bis 105°C erhöht werden.

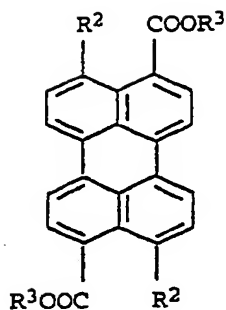
Geeignete Fluoreszenzfarbstoffe sind z. B. solche der Formel I



I

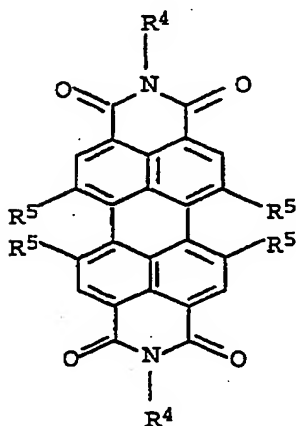
in der R<sup>1</sup> für einen Alkylrest, insbesondere einen C<sub>1</sub>–C<sub>13</sub>-Alkylrest steht, der Formel II





II

in der  $R^2$  ein Wasserstoffatom oder eine Cyanogruppe und  $R^3$  eine  $C_1-C_{11}$ -Alkylgruppe bedeutet, der Formel  
III

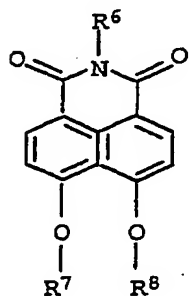


III

wobei

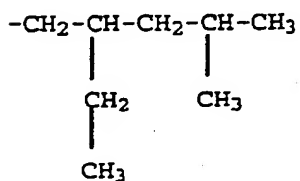
$R^4$   $C_5-C_{20}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, oder Phenyl, das durch  $C_1-C_{13}$ -Alkyl oder  $C_1-C_{13}$ -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert ist, und

$R^5$  Wasserstoff, Chlor, Phenoxy oder durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenoxy bedeuten, oder der Formel IV



IV

in der  $R^6$   $C_5-C_{20}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, oder Phenyl, das durch  $C_1-C_{13}$ -Alkyl oder  $C_1-C_{13}$ -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert ist, bevorzugt



und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten.

Der Fluoreszenzfarbstoff kann dem Polyurethan vor oder nach der Dispergierung in Wasser zugesetzt werden. Der letztere Fall empfiehlt sich insbesondere, wenn die Dispersion ein organisches Lösungsmittel enthält. Weiterhin ist es möglich, dem Fluoreszenzfarbstoffe einer Komponente (a), (b), (c) und/oder (d) zuzusetzen. Der Zusatz des Fluoreszenzfarbstoffes kann selbstverständlich auch zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Durchführung der Polyaddition erfolgen, also beispielsweise zu einer Reaktionsmischung enthaltend Komponente (a) und (b) sowie gegebenenfalls (c) und (d).

Die Menge des Fluoreszenzfarbstoffs beträgt vorzugsweise 0,001 bis 10, insbesondere 0,01 bis 1 und besonders bevorzugt 0,02 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan.

Um eine rasche und homogene Vermischung des Fluoreszenzfarbstoffs mit dem Polyurethan bzw. seinen Komponenten zu erreichen, empfiehlt es sich, den Fluoreszenzfarbstoff in einem organischen Lösungsmittel zu lösen. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise solche, in denen auch die Polyaddition durchgeführt wird, also Aceton und Butanon sowie Tetrahydrofuran.

Die Polyurethandispersionen können weiterhin handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe die Treibmittel, Entschäumer, Emulgatoren, Verdickungsmittel und Thixotropiermittel, Farbmittel wie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die Dispersionen eignen sich als Beschichtungsmittel für unterschiedlichste Substrate, z. B. aus Glas, Kunststoff, Metall, Holz, etc.

Beschichtungen auf transparenten Materialien, z. B. Glas oder transparentem Kunststoff zeigen einen Kollektoreffekt, obwohl der Fluoreszenzfarbstoff nicht wie bisher üblich in dem transparenten Kunststoff selbst eingelagert ist. Der Kollektoreffekt ist daran erkenntlich, daß bei beschichteten Glas- oder Kunststoffplatten das Fluoreszenzlicht mit starker Intensität aus den Kanten der Platten austritt.

Mit der erfindungsgemäßen Dispersion beschichtete Glas- oder Kunststoffteile können daher als Fluoreszenzkollektoren verwendet werden.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen für die Herstellung von Folien.

Die Folien können nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise, indem man die Dispersion vollflächig mit gleichmäßiger Schichtdicke auf einen Träger aufbringt, das Wasser und ggf. Lösungsmittel verdunstet und den entstandenen Film vom Träger entfernt.

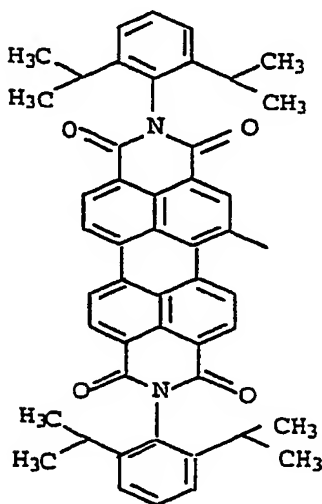
Die Dispersionen eignen sich auch für die Beschichtung von Folien, insbesondere transparenten Folien aus Polyester, Polyethylen oder Propylen.

Derartige Folien können z. B. als Gewächshausfolien eingesetzt werden, da der Fluoreszenzfarbstoff in der Lage ist, bestimmte Spezialbereiche des Sonnenlichts, die die Pflanzen nicht für die Photosynthese nutzen können, in für das Pflanzenwachstum förderliche Wellenlängenbereiche (z. B. Umwandlung von grünem in rotes Licht) umzuwandeln.

Daneben eignen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen als Nagellack.

#### Beispiel 1

Zu einem Gemisch aus 464 g (0,16 mol) Polytetrahydrofuran (OH-Zahl 39), 40,2 g (0,30 mol) Dimethylolpropionsäure und 30 g N-Methylpyrrolidon wurden 155,7 g (0,70 mol) Isophorondiisocyanat gegeben und bei 95°C 150 min lang umgesetzt. Dann wurde mit einer Lösung von 1,5 g eines roten Fluoreszenzfarbstoffes gemäß der Formel IIIa



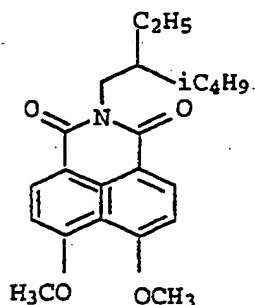
IIIa

in 700 g Aceton verdünnt und durch Zusage eines Gemisches von 24,3 g (0,24 mol) Triethylamin in 1200 g Wasser dispergiert. Anschließend wurde das Aceton unter vermindertem Druck abdestilliert.

Es wurde eine feinteilige, rote Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 36 Gew.-% erhalten; der Feststoff enthielt 0.22 Gew.-% Farbstoff.

#### Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurde anstelle des roten Farbstoffes nach Formel III ein im UV absorbierender, violett fluoreszierender Farbstoff der Formel IV a



IV a

zugesetzt.

Es wurde eine feinteilige, bläulich-opake Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 36 Gew.-% erhalten; der Feststoff enthielt 0.22 Gew.-% Farbstoff.

#### Anwendungsprüfung

##### Herstellung von Dispersionsfilmen

50 g Dispersion wurden in Glaswanne (18 x 10 cm) gegossen und ca. 16 h bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt zähe, reißfeste Filme mit ca. 1 mm Dicke.

Der Film nach B. 1 war transparent, rot gefärbt und zeigte an den Rändern intensive rote Fluoreszenz.

Der Film nach B. 2 war transparent, farblos und zeigte an den Rändern eine intensive blaue Fluoreszenz.

#### Patentansprüche

##### 1. Wässrige Dispersionen enthaltend

A) ein Polyurethan, welches hydrophile Gruppen trägt, die die Wasserdispersierbarkeit des Polyurethans ermöglichen und

B) einen Fluoreszenzfarbstoff

##### 2. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen nach Anspruch 1 durch

###### I Umsetzung von

a) mehrwertigen Isocyanaten mit 4 bis 30 C-Atomen,

b) Diolen, von denen

b1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und

b2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,

c) gegebenenfalls weiteren von den Diolen (b) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen oder primäre oder sekundäre Aminogruppen handelt und

d) von den Monomeren (a), (b) und (c) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,

zu einem Polyurethan

II anschließende Dispersierung des Polyurethans in Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polyurethan vor oder nach seiner Dispersierung in Wasser oder einer seiner Komponenten einen Fluoreszenzfarbstoff zusetzt.

##### 3. Verwendung der wässrigen Dispersionen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Folien oder als Beschichtungsmittel.

- Leerseite -